



(51) МПК

C09K 11/64 (2006.01)*C09K 11/59* (2006.01)*C09K 11/55* (2006.01)*B82B 1/00* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2008113304/15, 09.04.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
09.04.2008

(43) Дата публикации заявки: 20.10.2009

(45) Опубликовано: 27.02.2010 Бюл. № 6

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: ZHU Y., ONG P.P. Thin films of silicon
nanoparticles embedded in Al_2O_3 matrices.
Surface Review and Lett, 2001, v.8, №5, p.559-
564. RU 2194736 C2, 20.12.2002. US 6846434 B2,
25.01.2005. КОРТОВ В.С. и др. Особенности
люминесцентных свойств наноструктурного
оксида алюминия. - Физика твердого тела,
2008, т.50, вып.5, (см. прод.)

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, К-2, ул. Мира, 19,
УГТУ-УПИ, центр интеллектуальной
собственности

(72) Автор(ы):

Кортов Всеволод Семенович (RU),
Зацепин Анатолий Федорович (RU),
Пустоваров Владимир Алексеевич (RU),
Звонарев Сергей Владимирович (RU),
Иванов Виктор Владимирович (RU),
Кайгородов Антон Сергеевич (RU),
Котов Юрий Александрович (RU),
Хрустов Владимир Рудольфович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования "Уральский государственный
технический университет-УПИ" (RU),
Институт электрофизики Уральского
отделения Российской академии наук (RU)

(54) ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ НАНОСТРУКТУРНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ КЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано при
разработке светоизлучающих устройств,
например, сигнальных ламп и светофоров.
Люминесцентный наноструктурный
композиционный керамически материал
выполнен на основе 53,1÷99,0 вес.% матрицы
 $\alpha-Al_2O_3$ с размерами зерен от 200 до 2000 нм,
содержащей распределенные в ней
нанокристаллические керамические фазы:
первую наноструктурную компоненту,
включающую Si, в количестве 0,9÷39,9 вес.% и

вторую наноструктурную компоненту в виде
алюмомагниевого шпинели $MgAl_2O_4$ в
количестве 0,1÷7 вес.%. Первая
наноструктурная компонента представляет
собой $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ или
совокупности указанных алюмосиликатов в
любом объемном соотношении. Размеры зерен
первой и второй компонент от 1 до 100 нм.
Полученный материал обладает интенсивным
излучением красного цвета в полосе 680÷700
нм. 1 табл., 1 ил.

(56) (продолжение):

c.916-920. WEI CHEN et al. Optical Physics and Applications of Luminescent Nanoparticles, Handbook of
semiconductor nanostructures and nanodevices, v.2, Nanofabrication and nanoscale characterization, Stevenson
Ranch: American Scientific Publishers, 2006, p.297-318.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C09K 11/64 (2006.01)*C09K 11/59* (2006.01)*C09K 11/55* (2006.01)*B82B 1/00* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2008113304/15, 09.04.2008**(24) Effective date for property rights:
09.04.2008(43) Application published: **20.10.2009**(45) Date of publication: **27.02.2010 Bull. 6**

Mail address:

**620002, g.Ekaterinburg, K-2, ul. Mira, 19, UGTU-
UPI, tsentr intellektual'noj sobstvennosti**

(72) Inventor(s):

**Kortov Vsevolod Semenovich (RU),
Zatsepin Anatolij Fedorovich (RU),
Pustovarov Vladimir Alekseevich (RU),
Zvonarev Sergej Vladimirovich (RU),
Ivanov Viktor Vladimirovich (RU),
Kajgorodov Anton Sergeevich (RU),
Kotov Jurij Aleksandrovich (RU),
Khrustov Vladimir Rudol'fovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie
vysshego professional'nogo obrazovaniya
"Ural'skij gosudarstvennyj tekhnicheskij
universitet-UPI" (RU),
Institut ehlektrofiziki Ural'skogo otdelenija
Rossijskoj akademii nauk (RU)****(54) LUMINESCENT NANOSTRUCTURE COMPOSITE CERAMIC MATERIAL**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention can be used in designing light-emitting devices, for example indicating lights and traffic lights. The luminescent nanostructure composite material is based on 53.1-99.0 wt % α - Al_2O_3 matrix with particle size from 200 to 2000 nm, containing dispersed nanocrystalline ceramic phases: a first nanostructure component containing Si in amount of 0.9-39.9 wt % and a second

nanostructure component in form of magnesium-aluminate MgAl_2O_4 in amount of 0.1-7 wt %. The first nanostructure component is $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ or a combination of the said aluminium silicates in any volume ratio. Particle size of the first and second components ranges from 1 to 100 nm.

EFFECT: material with intense red colour radiation in the 680-700 nm range is obtained.

1 tbl, 1 dwg, 12 ex

Изобретение относится к области создания люминесцентных наноструктурных композиционных керамических материалов на основе альфа-оксида алюминия и алюмомагниевого шпинели и может быть использовано при разработке
5 светоизлучающих и светосигнальных устройств (например, светофоров), излучающих определенный цветовой тон видимого спектра.

Люминесцентные наноструктурные композиционные керамические материалы на основе оксида алюминия, имеющие большую ширину запрещенной зоны, обладают
10 потенциальной возможностью для создания в них оптически активных дефектных центров с различными люминесцентными характеристиками. Квантово-размерные ограничения, проявляющиеся при протекании электронных процессов в наноструктурных материалах, изменяют соотношение излучательных и безызлучательных переходов в сторону увеличения вероятности первых, что
15 обеспечивает рост интенсивности люминесценции. Таким образом, наноструктурная алюмооксидная керамика представляет собой перспективную основу для создания эффективных люминесцирующих материалов.

Известен люминесцентный наноструктурный керамический материал в виде матрицы альфа-оксида алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) [Кортов В.С., Ермаков А.Е., Зацепин А.Ф.,
20 Уймин М.А., Никифоров С.В., Мысик А.А., Гавико В.С., Физика твердого тела, 2008, т.50, в.5, стр.957-961].

Материал люминесцирует в фиолетовой и ультрафиолетовой областях спектра. Недостатком является низкая интенсивность и широкая полоса излучения при
25 катодолюминесценции, а также расположение коротковолнового края полосы свечения в ультрафиолетовой области спектра, что снижает эффективность полезного действия люминофора в видимой части спектра.

Известен также люминесцентный композиционный материал, представляющий собой монокристалл оксида алюминия, включающий примеси магния и углерода
30 (формула материала - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Mg, C}$) [Mark S. Akselrod, Anna E. Akselrod, Radiation Protection Dosimetry, 2006, 119(1-4), pp.218-221; а также патент США №6846434]. Такой материал обеспечивает фотолюминесценцию в диапазоне 700-800 нм с максимумом при 750 нм и шириной спектра более 150 нм.

Недостатками являются низкая интенсивность излучения, сравнимая по величине с
35 интенсивностью возбуждающего облучения, и расположение длинноволновой части излучаемого спектра в инфракрасной области, что снижает эффективность полезного действия для видимой части спектра.

Кроме того, известен люминесцентный наноструктурный композиционный
40 керамический материал, содержащий нанокристаллы оксида алюминия (Al_2O_3), распределенные в золь-гель матрице оксида кремния (SiO_2) [L. El Mir, A. Amlouk and C. Barthou, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Volume 67, Issue 11, November, 2006, pp.2395-2399]. Указанный материал обеспечивает фотолюминесценцию в
45 диапазонах 400÷600 и 700÷900 нм.

Недостатками являются низкая интенсивность излучения, распределение излучения в двух широких диапазонах спектра (от фиолетового до красного в видимой области),
50 то есть отсутствие определенности цветового тона излучения, а также расположение длинноволнового края полосы свечения в инфракрасной области спектра, что снижает эффективность полезного действия для видимой части спектра.

Известен люминесцентный порошковый керамический материал [патент России № 2194736], содержащий оксид алюминия, кремний, магний, некоторые другие

элементы Периодической системы Менделеева, а также редкоземельный элемент. Используется в качестве фотолуминофора с длительным послесвечением, имеет средний размер зерен $15 \div 20$ мкм.

Недостатками указанного материала являются сложность состава, потребность в редкоземельном элементе, повышенная стоимость, низкая интенсивность излучения. Материал не относится к наноструктурным.

Наиболее близким к предложенному является люминесцентный наноструктурный композиционный керамический материал, содержащий матрицу наноструктурированного аморфного оксида алюминия (Al_2O_3) с распределенными в ней наночастицами кремния (Si) [Zhu Y. et al., Surface Review and Letters, 2001, Volume 8, Issue 05, pp.559-564]. Материал обладает люминесцентными свойствами, проявляющимися под воздействием пучка электронов (катодолуминесценция) и электрического поля (электролюминесценция).

Недостатками этого материала являются низкая интенсивность излучения в расширенном диапазоне частот, отсутствие определенности цветового тона.

Задачей изобретения является создание люминесцентного наноструктурного композиционного керамического материала, обеспечивающего люминесценцию с высокой интенсивностью излучения в узкой полосе частот видимого диапазона, соответствующей одному цветовому тону.

Для решения поставленной задачи люминесцентный наноструктурный композиционный керамический материал на основе матрицы оксида алюминия (Al_2O_3), содержащий распределенную в указанной матрице первую наноструктурную компоненту, включающую кремний (Si), отличается тем, что вышеуказанная матрица представляет собой альфа-фазу оксида алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) в количестве $53,1 \div 99,0$ вес.% с размерами зерен от 200 до 2000 нм, в материал введена вторая распределенная в матрице оксида алюминия наноструктурная компонента в виде нанокристаллической керамической фазы алюмомагниевого шпинели MgAl_2O_4 в количестве $0,1 \div 7$ вес.%, первая наноструктурная компонента содержится в количестве $0,9 \div 39,9$ вес.% и представляет собой нанокристаллическую керамическую фазу или алюмосиликата $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ или алюмосиликата $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ или совокупности алюмосиликатов $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, взятых в любом объемном соотношении друг с другом, причем размеры зерен первой и второй наноструктурных компонент находятся в пределах от 1 до 100 нм.

Технический результат предложенного изобретения заключается в расширении арсенала технических средств (люминесцентных наноструктурных композиционных керамических материалов), интенсивно люминесцирующих в узкой полосе частот видимого спектра, то есть в виде одного цветового тона. А именно создан люминесцентный наноструктурный композиционный керамический материал, обладающий интенсивным излучением красного цвета в полосе $680 \div 700$ нм. Это обеспечивается экспериментально подобранными, указанными выше составом и структурой предложенного материала.

На чертеже изображены спектры катодолуминесценции трех люминесцентных материалов: 1 - образец № 1 предложенного материала; 2 и 3 - образцы №2 и 3 материалов, составы которых выходят за пределы состава предложенного люминесцентного материала.

Спектры приведенной на чертеже импульсной катодолуминесценции возбуждались при комнатной температуре электронным пучком ускорителя RADAN (плотность

тока 1 А/см кв., энергия электронов 180 кэВ, длительность импульса 3 нс) и регистрировались с помощью ПЗС-линейки и компьютера.

В таблице приведены примеры выполнения предложенного люминесцентного наноструктурного композиционного керамического материала (образцы № 1, 4÷12) и примеры выполнения двух других люминесцентных наноструктурных композиционных керамических материалов (образцы №2, 3), состав и структура которых не соответствуют составу и структуре предложенного материала. Размеры зерен магний- и кремнийсодержащих компонент всех указанных в таблице образцов соответствуют размерам зерен предложенного материала (находятся в пределах от 1 до 100 нм), за исключением образца № 3, размеры указанных зерен которого находятся в пределах от 90 до 120 нм. Размеры зерен алюминийсодержащей компоненты всех указанных в таблице образцов находятся в пределах от 200 до 2000 нм. В таблице также приведен относительный уровень интенсивности излучения образцов предложенного материала на длине волны 690 нм в сравнении с единичным уровнем излучения образцов других материалов.

В колонке 2 таблицы указано содержание в люминесцентном материале альфа-оксида алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), являющегося алюминийсодержащей компонентой материала. В колонках 3-6 приведено содержание магний- и кремнийсодержащих компонент материала. Магний- и кремнийсодержащие компоненты материала включают в себя также алюминий.

Таблица

№ образца материала	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ вес. %	MgAl ₂ O ₄ и/или 3Al ₂ O ₃ * 2SiO ₂ соотв. вес. % вес. %	Al ₂ O ₃ *SiO ₂ вес. %	3Al ₂ O ₃ * 2SiO ₂ и Al ₂ O ₃ *SiO ₂ вместе вес. %	Соотношение между 3Al ₂ O ₃ *2SiO ₂ и Al ₂ O ₃ *SiO ₂ , вес. %	Относительный уровень интенсивности излучения (отн.ед.)
1	2	3	4	5	6	7
1	65,5	4,9 29,6	—	—	—	27
2	91,7	— 8,3	—	—	—	1

	1	2	3	4	5	6	7
5	3	99,2	— —	0,8	—	—	1
	4	53,1	7,0 39,9	—	—	—	27
10	5	53,1	7,0 —	39,9	—	—	27
15	6	53,1	7,0 —	—	39,9	20 : 80	25
	7	75,5	5,1 19,4	—	—	—	23
20	8	75,5	5,1 —	19,4	—	—	24
	9	75,5	5,1 —	—	19,4	80 : 20	24
25	10	99,0	0,1 0,9	—	—	—	22
30	11	99,0	0,1 —	0,9	—	—	23
	12	99,0	0,1 —	—	0,9	30 : 70	22

Как показано на чертеже, значение амплитуды спектра излучения при длине волны 690 нм для предложенного материала (кривая 1, образец № 1) составляет 675 относительных единиц, а для материала, состав которого выходит за предложенные пределы (кривые 2 и 3, образцы № 2, 3), значение амплитуды спектра излучения при той же длине волны (690 нм) равно 25 относительным единицам. То есть интенсивность излучения образца № 1 предложенного материала в 27 раз выше интенсивности излучения образцов № 2 и 3. Интенсивность люминесценции других образцов предложенного материала (№ 4-12) в 22-27 раз превышает интенсивность образцов № 2, 3.

Ниже описаны примеры способов изготовления описанных в таблице образцов люминесцентных материалов.

Пример 1.

В шаровой мельнице смешиванием получают композицию исходных нанопорошков с размерами частиц от 20 до 50 нм: твердый раствор магния в оксиде алюминия ($\text{Al}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{O}_3$) в количестве 88 вес.% и карбид кремния (SiC) в количестве 12 вес.%. Затем осуществляют формование композиции до достижения относительной плотности 0,6 путем прессования композиции под давлением 1,4 ГПа в установке магнитно-импульсного прессования или с использованием статического пресса.

Последующую термообработку композиции ведут в электропечи сопротивления (типа НТ 40/16) при температуре 1400°C, в течение 1,5 ч, в воздушной атмосфере. При этом обеспечивается достижение керамикой относительной плотности 0,89.

В результате получен люминесцентный наноструктурный композиционный керамический материал, состав и интенсивность излучения которого соответствует образцу № 1 (таблица), с размерами зерен кремний- и магнийсодержащих компонент от 5 до 55 нм.

Такие же характеристики материала получены осуществлением этого примера способа с заменой вышеуказанной операции прессования на шликерное литье. Исползованная при этом суспензия (шликер) содержит смесь порошков твердого раствора магния в оксиде алюминия и карбида кремния в количестве 90,0 вес.%, связующее (спиртовой раствор поливинилбутирала) в количестве 2,0 вес.%, пластификатор (триэтиленгликольдиметакрилат) в количестве 2,5 вес.% и дисперсионную среду (изопропанол) в количестве 5,5 вес.%.

Примеры 2 и 3.

Образец № 2 с размерами зерен от 70 до 100 нм получен способом, сходным со способом, описанным в примере 1, но отличающимся от него тем, что в качестве исходных материалов использованы твердый раствор магния в оксиде алюминия в количестве 40 вес.% и карбид кремния в количестве 60 вес.% со средними размерами зерен кремний- и магнийсодержащих компонент 110-180 нм. При изготовлении образца № 3 (размеры зерен кремний- и магнийсодержащих компонент от 90 до 120 нм) использован тот же способ, что и при получении образца №2, но при температуре термообработки 1700°C.

Пример 4.

Люминесцентный наноструктурный композиционный керамический материал, соответствующий образцу № 4 (таблица), с размерами зерен кремний- и магнийсодержащих компонент от 42 до 68 нм, получен способом, отличающимся от примера 1 только проведением термообработки в атмосфере азота при атмосферном давлении.

Пример 5.

Смешивают исходные нанопорошки с размерами частиц от 5 до 48 нм: твердый раствор магния в оксиде алюминия ($\text{Al}_{0,7}\text{Mg}_{0,3}\text{O}_3$) в количестве 86 вес.% и диоксид кремния (SiO_2) в количестве 14 вес.%. Затем осуществляют формование композиции до достижения относительной плотности 0,6 путем прессования композиции под давлением 1,4 ГПа. Термообработку композиции ведут в вакууме при температуре 1400°C в течение 1,4 ч. При этом обеспечивается достижения керамикой относительной плотности 0,88.

В результате получен люминесцентный наноструктурный композиционный керамический материал, состав и интенсивность излучения которого соответствует образцу №5 (таблица), с размерами зерен кремний- и магнийсодержащих компонент от 45 до 65 нм.

Пример 6.

Смешивают исходные нанопорошки с размерами частиц от 30 до 60 нм: оксид алюминия в количестве 55 вес.%, оксид магния в количестве 8 вес.%, карбид кремния в количестве 37 вес.%. Формование композиции производят до достижения относительной плотности 0,6 путем прессования смеси порошков под давлением 1,4 ГПа. Термообработку прессовки ведут при температуре 1300°C, в течение 12 ч, в воздухе или в аргоне при атмосферном давлении. При этом обеспечивается

достижение керамикой относительной плотности 0,91. В результате применения такого способа при термообработке как в воздушной атмосфере, так и в атмосфере аргона получен люминесцентный наноструктурный композиционный керамический материал с размерами зерен кремний- и магнийсодержащих компонент от 60 до 95 нм, соответствующий образцу № 6 (таблица).

Пример 7.

В качестве исходных нанопорошков с размерами зерен от 5 до 60 нм смешивают оксид алюминия (85 вес.%), оксид магния (10 вес.%) и диоксид кремния (5 вес.%).

Формуют композицию до достижения относительной плотности 0,5 прессованием под давлением 1,0 ГПа. Термообработку композиции ведут в атмосфере азота при температуре 1300°C в течение 30 мин. Конечная относительная плотность керамики - 0,7. Полученный люминесцентный наноструктурный композиционный керамический материал с размерами зерен кремний- и магнийсодержащих компонент от 70 до 95 нм соответствует образцу № 7 (таблица).

Пример 8.

Нанопорошок оксида алюминия с размерами частиц 10÷60 нм прессуют под давлением 1,0 ГПа до достижения относительной плотности 0,5. Затем осуществляют пропитку прессовки жидким материалом, содержащим ионы магния и кремния, а именно смесью раствора нитрата магния в количестве 36 вес.% и жидкого стекла ($2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$) в количестве 64 вес.%.

Сушат пропитанную прессовку при температуре 80°C, которая на 20°C ниже температуры кипения жидкой составляющей данного жидкого материала.

Осуществляют восьмикратное повторение операций пропитки и сушки. Обеспечивается значение концентрации вводимых элементов (магния и кремния), равное 25 вес.% от общего конечного веса пропитанной и высушенной прессовки.

Производят промежуточную термообработку пропитанной и высушенной прессовки при температуре 500°C с выдержкой 40 минут. После чего ведут окончательную термообработку полученной композиции в воздушной атмосфере при температуре 1250°C в течение 20 ч. Значение относительной плотности керамики составляет 0,84.

В результате получен люминесцентный наноструктурный композиционный керамический материал с размерами зерен кремний - и магнийсодержащих компонент от 60 до 96 нм, соответствующий образцу № 8 (таблица).

В другом случае реализации рассматриваемого варианта способа прессуют нанопорошок твердого раствора магния в оксиде алюминия (вместо вышеупомянутого оксида алюминия) под давлением 0,9 ГПа до достижения относительной плотности 0,5 и сохранении остальных параметров этого способа. Полученный люминесцентный материал практически соответствует образцу № 8.

В третьем случае реализации рассматриваемого варианта способа после предварительной термообработки проводят дополнительное прессование с достижением относительной плотности 0,9. При этом размер зерен кремний- и магнийсодержащих компонент в упомянутом образце № 8 материала оказался в пределах от 55 до 95 нм.

Пример 9.

Осуществляют формование композиции в виде пористой матрицы шликерным литьем из суспензии, содержащей твердый раствор магния в оксиде алюминия в виде нанопорошка с размерами частиц 5÷60 нм в количестве 76 вес.%, связующее - спиртовой раствор поливинилбутирала в количестве 7,0 вес.%, пластификатор -

триэтиленгликольдиметакрилат в количестве 8 вес.% и дисперсионную среду - изопропанол в количестве 9 вес.%. Шликерное литье из суспензии осуществляют с достижением относительной плотности пористой матрицы 0,5.

Затем осуществляют пропитку пористой матрицы жидким материалом, содержащим ионы магния и кремния, а именно смесью магнийорганического соединения RMgCl и тетраэтоксисилана $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$. В данном примере в качестве органического радикала R взят этил. Мольное соотношение составляющих указанного соединения R:Mg:Cl соответствует 1:1:1. В составе упомянутой смеси 70 вес.% составляет тетраэтоксисилан, остальное - магнийорганическое соединение.

Сушат пропитанную пористую матрицу при температуре 130°C , которая ниже температуры кипения жидкой составляющей указанного жидкого материала (170°C). Повторяют операции пропитки и сушки до достижения значения концентрации вводимой добавки (магния и кремния) 30 вес.% от общего конечного веса пористой матрицы. Затем осуществляют промежуточную термообработку пропитанной и высушенной матрицы при температуре 400°C с выдержкой в течение 30 минут и ведут окончательную термообработку полученной композиции в воздушной атмосфере до достижения относительной плотности 0,94 при температуре 1200°C в течение 50 ч.

Являющийся результатом осуществления способа люминесцентный наноструктурный композиционный керамический материал с размерами зерен кремний- и магнийсодержащих компонент от 70 до 100 нм соответствует образцу № 9 (таблица).

Пример 10.

Прессуют порошок твердого раствора магния в оксиде алюминия с размером частиц 5÷60 нм под давлением 0,3 ГПа до достижения относительной плотности 0,4. Затем пропитывают прессовку жидким материалом, содержащим ионы магния и кремния, а именно смесью магнийорганического соединения RMgCl и тетраэтоксисилана $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$. В данном примере в качестве органического радикала R использован этил. Мольное соотношение составляющих указанного соединения R:Mg:Cl соответствует 1:1:1. В составе упомянутой смеси 70 вес.% составляет тетраэтоксисилан, остальное - магнийорганическое соединение.

Сушат пропитанную прессовку при температуре 130°C (температура кипения жидкой составляющей указанного жидкого материала равна 170°C). Операции пропитки и сушки повторяют до достижения заданной концентрации вводимой добавки (магния и кремния) в пределах 20 вес.% от общего конечного веса пропитанной и высушенной прессовки. После этого осуществляют промежуточную термообработку пропитанной и высушенной прессовки при температуре 500°C с выдержкой 180 минут. Наконец, ведут окончательную термообработку полученной композиции в атмосфере азота до достижения относительной плотности не менее 0,7 при температуре 1200°C в течение 200 ч.

В результате получен люминесцентный наноструктурный композиционный керамический материал с размерами зерен кремний- и магнийсодержащих компонент от 70 до 100 нм, соответствующий образцу № 10 (таблица).

Пример 11.

Осуществляют формование композиции в виде пористой матрицы шликерным литьем из суспензии, содержащей оксид алюминия в виде нанопорошка с размерами частиц 5÷60 нм в количестве 85 вес.%, связующее - спиртовый раствор поливинилбутираля в количестве 3 вес.%, пластификатор - триэтиленгликольдиметакрилат в количестве 2 вес.% и дисперсионную среду -

изопропанол в количестве 10 вес.%. Шликерное литье из суспензии осуществляют с достижением относительной плотности пористой матрицы 0,4.

Затем осуществляют пропитку пористой матрицы жидким материалом, содержащим ионы магния и кремния, а именно смесью раствора нитрата магния в количестве 18 вес.% и жидкого стекла ($2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$) в количестве 82 вес.%.

Сушат пропитанную пористую матрицу при температуре 80°C , которая ниже температуры кипения жидкой составляющей указанного жидкого материала (100°C). Повторяют операции пропитки и сушки до достижения значения концентрации вводимой добавки (магния и кремния) 25 вес.% от общего конечного веса пористой матрицы. Затем осуществляют промежуточную термообработку пропитанной и высушенной прессовки при температуре 350°C , с выдержкой в течение 15 минут, и ведут окончательную термообработку полученной композиции в воздушной атмосфере до достижения относительной плотности 0,65 при температуре 1300°C в течение 30 мин.

Являющийся результатом осуществления способа люминесцентный наноструктурный композиционный керамический материал с размерами зерен кремний - и магнийсодержащих компонент от 60 до 90 нм соответствует образцу № 11 (таблица).

Пример 12.

Осуществляют шликерное литье из суспензии, содержащей оксид алюминия в виде нанопорошка с размерами частиц $5\div 60$ нм в количестве 80 вес.%, связующее - спиртовый раствор поливинилбутираля в количестве 8 вес.%, пластификатор - триэтиленгликольдиметакрилат в количестве 2 вес.% и дисперсионную среду - изопропанол в количестве 10 вес.%. Шликерное литье из суспензии осуществляют с достижением относительной плотности пористой матрицы 0,4.

Затем пропитывают пористую матрицу жидким материалом, содержащим ионы магния и кремния, а именно смесью раствора нитрата магния в количестве 20 вес.% и жидкого стекла ($2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$) в количестве 80 вес.%.

Сушат пропитанную пористую матрицу при температуре 80°C , которая ниже температуры кипения жидкой составляющей указанного материала (100°C). Повторяют операции пропитки и сушки до достижения значения концентрации вводимой добавки (магния и кремния) 20 вес. % от общего конечного веса пористой матрицы. Затем осуществляют промежуточную термообработку пропитанной и высушенной матрицы при температуре 200°C , с выдержкой в течение 50 минут, и ведут окончательную термообработку полученной композиции в воздушной атмосфере до достижения относительной плотности 0,93 при температуре 1500°C в течение 20 ч.

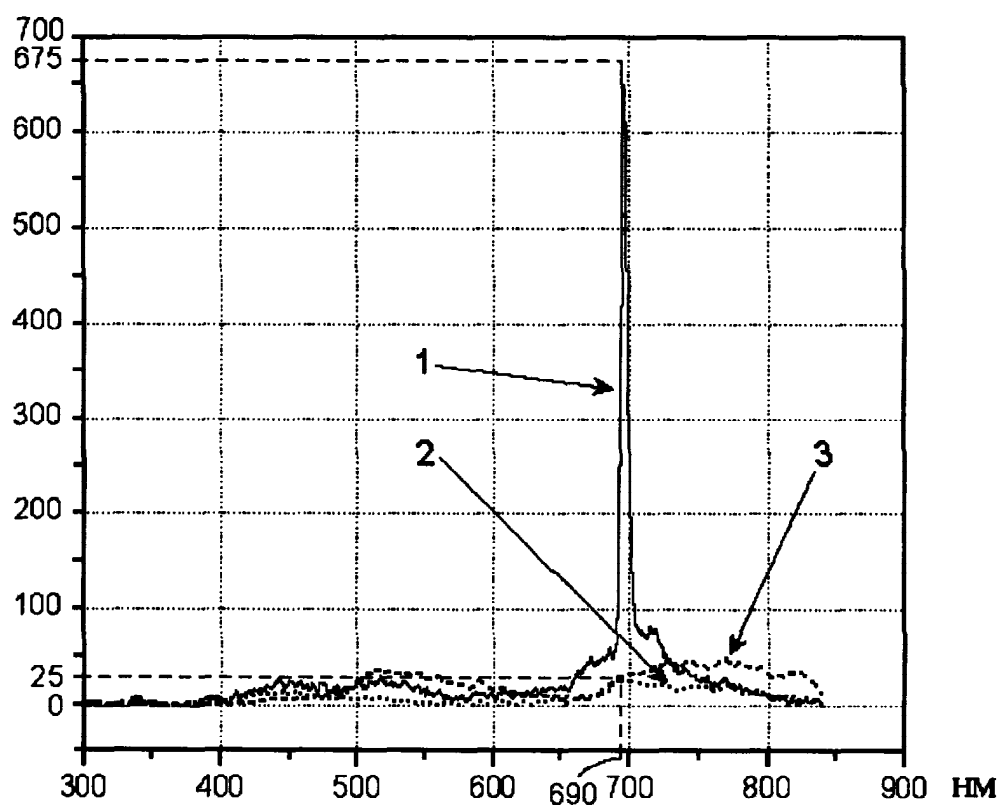
Являющийся результатом осуществления описанного в этом примере способа люминесцентный наноструктурный композиционный керамический материал с размерами зерен кремний- и магнийсодержащих компонент от 75 до 95 нм соответствует образцу № 12 (таблица).

Формула изобретения

Люминесцентный наноструктурный композиционный керамический материал на основе матрицы оксида алюминия (Al_2O_3), содержащий распределенную в указанной матрице первую наноструктурную компоненту, включающую кремний (Si), отличающийся тем, что вышеуказанная матрица представляет собой альфа-фазу оксида алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) в количестве $53,1\div 99,0$ вес.% с размерами зерен от 200

до 2000 нм, в материал введена вторая распределенная в матрице оксида алюминия наноструктурная компонента в виде нанокристаллической керамической фазы алюмомагниевой шпинели MgAl_2O_4 в количестве $0,1 \div 7$ вес.%, первая наноструктурная компонента содержится в количестве $0,9 \div 39,9$ вес.% и представляет собой нанокристаллическую керамическую фазу или алюмосиликата $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, или алюмосиликата $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, или совокупности алюмосиликатов $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, взятых в любом объемном соотношении друг с другом, причем размеры зерен первой и второй наноструктурных компонент находятся в пределах от 1 до 100 нм.

отн. ед.





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ИЗВЕЩЕНИЯ К ПАТЕНТУ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

ММ4А Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

Дата прекращения действия патента: **10.04.2010**

Дата публикации: **20.12.2011**

RU 2 382 810 C2

RU 2 382 810 C2